



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 58 616 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 01 B 33/193
A 23 K 1/175
B 01 J 21/08
C 08 K 3/36

②① Aktenzeichen: 100 58 616.3
②② Anmeldetag: 25. 11. 2000
④③ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

DE 100 58 616 A 1

⑦① Anmelder:
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Kuhlmann, Robert, 50374 Erftstadt, DE; Meier, Karl,
Dipl.-Ing., 53347 Alfter, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Fällungskieselsäuren mit hoher Struktur
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft kurzzeitgetrocknete Fällungskieselsäuren mit hoher Struktur, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.
Die Fällungskieselsäuren sind durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter gekennzeichnet:
pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9) 3-8
BET-Oberfläche (DIN 66131) m²/g 400-600
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz) g/100g 380-420
Stampfdichte (ISO 787-11) g/l 100-200
ALPINE-Siebrückstand > 63 µm (ISO 8130-1) % 0,1-40.

DE 100 58 616 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäure mit hoher Struktur, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Kieselsäuren.

5 [0002] Unter Struktur einer Kieselsäure ist das Ausmaß der Zusammenlagerung ihrer Primärteilchen zu Sekundärteilchen bzw. zu Tertiäraggregaten zu verstehen. Als Maß für die Struktur wird die Methode der Brabender Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionszahl herangezogen.

[0003] Sprühtrocknete Fällungskieselsäuren sind bekannt und z. B. unter dem Namen Sipernar® im Handel. Die Kieselsäuren werden in üblicher Weise durch Fällung von Wasserglas mit Schwefelsäure hergestellt, wobei die gesamte Breite der möglichen Fällungsvarianten zum Einsatz kommen kann, wie z. B. in EP 00 78 909, US 409 47 71 oder US 601 32 34 beschrieben.

[0004] In Anschluss an die Fällung wird der Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen – ggf. unter Säurezusatz redispersiert – und anschließend sprühtrocknet. Die Sprühtrocknung ermöglicht die Herstellung von nahezu kugelförmigen, festen Partikeln mit einer engen Größenverteilung.

15 [0005] Aus EP 0 078 909 sind Kieselsäuren mit DBP-Aufnahmen bis 380 g/100 g bekannt. Nach Beispiel 1 dieser Patentanmeldung wird eine Kieselsäure mit 380 g/100 g DBP-Aufnahme erhalten, indem eine 11 Gew.-% Feststoffe enthaltende Kieselsäuresuspension sprühtrocknet wird. Nach Beispiel 5 dieser Anmeldung wird beim Versprühen einer 16 Gew.-% enthaltenden Kieselsäuresuspension eine DBP-Aufnahme von 346 g/100 g erhalten.

20 [0006] Ein ähnliches Verfahren wird in US 601 32 34 offenbart. Hier wird eine Kieselsäuresuspension mit einem pH > 4 und einem Feststoffanteil über 18 Gew.-% zu Partikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser über 150 µm und einer BET-Oberfläche von 100 bis 350 m²/g sprühtrocknet.

[0007] Die bekannten sprühtrockneten Fällungskieselsäuren sind hinsichtlich der DBP-Aufnahme verbesserungsfähig.

25 [0008] Wir haben nun überraschenderweise gefunden, dass hochstrukturierte sprühtrocknete Kieselsäuren mit DBP-Aufnahmen über 380 g/100 g durch eine bestimmte Fällungsmethode erhalten werden können.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind Fällungskieselsäuren, die durch folgende physikalisch-chemische Stoffdaten gekennzeichnet sind:

	pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8
30	BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600
	DBP-Absorption (DIN 53601,	g/100 g	380 – 420
	bezogen auf getrocknete Substanz)		
35	Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 – 200
	ALPINE-Siebrückstand > 63µ (ISO 8130-1)	%	0,1 – 40

40 [0010] Fällungskieselsäuren mit diesen Stoffdaten werden im Folgenden als Variante I bezeichnet.

[0011] In besonderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weisen die Fällungskieselsäuren die folgenden physikalisch-chemischen Stoffdaten auf:

45	Variante		II	III	IV
	pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	3 – 8	3 – 8
	BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	400 – 600	400 – 600
50	DBP-Absorption (DIN 53601,	g/100 g	380 – 420	380 – 420	380 – 420
	bezogen auf getrocknete Substanz)				
55	Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	140 – 200	120 – 180	100 – 130
	ALPINE-Siebrückstand > 63µm	%	10 – 40	1 – 10	0,1 – 1
	(ISO 8130-1)				

60 [0012] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren mit den folgenden physikalisch-chemischen Stoffdaten:

Variante		I	II	III	IV
pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	3 – 8	3 – 8	3 – 8
BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	400 – 600	400 – 600	400 – 600
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	380 – 420	380 – 420	380 – 420	380 – 420
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 – 200	140 – 200	120 – 180	100 – 130
ALPINE-Siebrückstand > 63 µ (ISO 8130-1)	%	0,1 – 40	10 – 40	1 – 10	0,1 – 1

welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man unter Rühren und Scheren in eine auf 35–45°C erwärmte Vorlage aus Wasser

- a) innerhalb von mindestens 100 Minuten gleichzeitig Wasser und Schwefelsäure unter Aufrechterhaltung von pH 6–7 gibt, wobei die Zugabe für 60–120 Minuten unterbrochen wird und sich nach beendeter Zugabe eine Feststoffkonzentration von 36–42 g/l einstellt
- b) den Feststoff abfiltriert und den Filterkuchen auswäscht und
- c) den Feststoff einer Kurzzeit-Trocknung unterwirft.

[0013] Eine besondere Variante des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man unter Rühren in eine auf 35–45, bevorzugt 36–40°C erwärmte Vorlage aus Wasser unter Aufrechterhaltung von pH 6–7 durch gleichzeitigen Zulauf von Wasserglas und Schwefelsäure, unter Scheren mittels eines zusätzlich zum Rührer installierten Scheibenrührers während der gesamten Fällzeit, durch 90 minütige Unterbrechung der Fällung von der 13. bis zur 103. Minute nach einer Gesamtfälldauer von 137 Minuten eine Kieselsäureendkonzentration in der Fällungssuspension zwischen 38 und 42 g/l einstellt, die Fällungssuspension filtriert, auswäscht, den Filterkuchen trocknet oder unter Zusatz von Wasser und/oder Säure zu einer Suspension mit 8–16% Feststoff verflüssigt, und sprühtrocknet.

[0014] Die Kurzzeit-Trocknung in Verfahrensschritt c) kann durchgeführt werden, indem der Filterkuchen auf einen Feststoffgehalt von weniger als 18 Gew.-% verflüssigt und diese Suspension sprühgetrocknet wird.

[0015] In einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Kurzzeit-Trocknung mittels Spin-Flash-Trocknung des gewaschenen Filterkuchens aus Verfahrensschritt b) durchgeführt werden.

[0016] Der pH-Wert des Endprodukts ist für viele Verwendungen der Kieselsäure von entscheidender Bedeutung. So ist für die Verwendung als Trägermaterial für Vitamine ein neutraler bis schwach saurer pH des Endprodukts erforderlich. Die Veränderung des pH-Werts kann entweder durch nachträgliche Behandlung der sprühgetrockneten Kieselsäure mit Basen wie Ammoniakgas oder entsprechende pH-Wert-Einstellung des resuspendierten Filterkuchens erfolgen.

[0017] Die Bestimmung des pH-Werts der Kieselsäure wird an einer 5 Gew.-% Suspension von sprühgetrockneter Kieselsäure gemäß ISO 787-9 durchgeführt.

[0018] Das Verfahren der Erfindung kann so ausgeführt werden, dass entweder der pH-Wert der Fällungssuspension nach der Fällung nicht verändert oder aber durch Säurezugabe (z. B. Schwefelsäure) auf pH 2–5, bevorzugt ca. 3 abgesenkt wird.

[0019] Die Abtrennung des Feststoffs aus der Suspension erfolgt durch bekannte Filteroperationen wie z. B. eine Filterpresse (Membranfilterpresse). Der so erhaltene Filterkuchen kann getrocknet werden, z. B. mittels eines Spin-Flash-Trockners. Es ist auch möglich, den Filterkuchen unter Zusatz von Wasser und/oder Säure zu verflüssigen. Bei Einsatz von Säuren (z. B. verdünnter Schwefelsäure) wird ein pH der Suspension von <5, bevorzugt 2–4 eingestellt.

[0020] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird das kurzzeitgetrocknete Produkt mit Ammoniakgas nachbehandelt bzw. die Trocknung findet unter Anwesenheit von Ammoniakgas statt.

[0021] Die Zugabe von Ammoniakgas erhöht den pH-Wert der Kieselsäure und ermöglicht höhere DBP-Aufnahmen.

[0022] Mit Hilfe eines Sprühtrockners oder eines Düsentrockners (Düsenturm) kann eine bestimmte Korngrößenverteilung eingestellt werden. Dies kann durch Auswahl des Trocknertyps (Einstoffdüse, 2-Stoffdüsen, Gas-/Flüssigkeitsdüse, Zerstäuberscheibe) und dem angewandten Sprühdruk eingestellt werden. Typischerweise wird ein Trockner mit einer Zerstäuberscheibe verwendet.

[0023] Erfindungsgemäße Kieselsäuren können als Träger zur Überführung von Flüssigkeiten in Pulverform, z. B. in der Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfungs- oder Futtermittelindustrie (z. B. Vitamine A und E, Cholinchlorid), als free-flow- oder anticaking-Mittel, z. B. für Speisesalz oder Fertiggerichte, sowie in Elastomeren wie Reifen verwendet werden.

[0024] Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können zur Herstellung von Katalysatorträgern verwendet werden.

[0025] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher verdeutlichen, ohne den Schutzbereich einzuschränken.

Vergleichsbeispiel 1

[0026] Die Fällung wurde gemäß EP 0 078 909, Beispiel 1 durchgeführt. Hierzu wird in einem Fällbehälter, der mit einem EKATO MIG-Rührer und einer zusätzlichen EKATO-Scherturbine ausgerüstet ist, 60 m³ Wasser mit einer Tempe-

ratur von 40°C vorgelegt. In diese Vorlage fließen gleichzeitig mit einer Geschwindigkeit von 10,0 m³/h handelsübliches Wasserglas (26,8% SiO₂; 8,0% Na₂O; Dichte 1,346) und Schwefelsäure (96%ig) mit einer Geschwindigkeit von 0,9 m³/h. Nach der 13. Fällminute wird die Zugabe von Wasserglas und Säure für 90 Minuten unterbrochen. Während dieser Zeit laufen beide Rührorgane weiter. Ab der 103. Minute wird die Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure unter Einhaltung der oben genannten Zugabegeschwindigkeit bis zur 146. Minute fortgesetzt. Der Feststoffgehalt der Fällungssuspension beträgt 47 g/l.

[0027] Die Suspension wird in Filterpressen filtriert, gewaschen und der erhaltene Pressenteig unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigt. Der Feststoffgehalt beträgt 11,0%, der pH-Wert 5. Im Anschluß daran wird die Kieselsäuresuspension sprühtrocknet. An dem so hergestellten Produkt wurde eine DBP-Aufnahme von 355 g/100 g ermittelt.

[0028] Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in der Tabelle.

Vergleichsbeispiel 2

[0029] Die Herstellung der Fällungskieselsäure wurde gemäß EP 0 078 909, Beispiel 5 durchgeführt und unterscheidet sich gegenüber Vergleichsbeispiel 1 lediglich in der Herstellung der Kieselsäuresuspension für die Sprühtrocknung. Der Pressenteig wird unter Scherung durch Zugabe von Wasser und Schwefelsäure auf einen Feststoffgehalt von 16 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,5 gebracht. Die DBP-Aufnahme beträgt 349 g/100 g.

[0030] Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in der Tabelle.

Beispiel 1

[0031] In einen mit einem EKATO MIG-Rührwerk und zusätzlich einem EKATO-Scheibenrührer (350 mm Durchmesser) ausgerüsteten Fällbehälter werden 60 m³ Wasser von 38°C vorgelegt. In diese Vorlage fließen unter Aufrechterhaltung von pH 6,5 gleichzeitig 10,0 m³/h handelsübliches Wasserglas (27,1% SiO₂; 8,07% Na₂O; Dichte 1,355) und 0,9 m³/h Schwefelsäure (96%ig). Die Säure wird hierbei über den Scheibenrührer, der mit Fällungsbeginn mit in Betrieb gesetzt wird, zugeleitet. Nach 13 Minuten Fällzeit wird die Zuführung von Wasserglas und Säure für die Dauer von 90 Minuten unterbrochen. Während dieser Zeit laufen Rührer und EKATO-Scheibenrührer weiter. Danach wird die Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure unter Einhaltung der oben genannten Zugabegeschwindigkeiten und des pH-Wertes weitere 34 Minuten fortgesetzt. Im Anschluß daran wird die Suspension unter weiterer Zuführung von Schwefelsäure bis pH 3 angesäuert. Der Feststoffgehalt in der Fällungssuspension beträgt 40 g/l. Die Suspension wird danach mittels Filterpressen filtriert und gewaschen. Zur Weiterverarbeitung wird der Pressenteig unter Scheren und Zusatz von Wasser und geringer Mengen Schwefelsäure verflüssigt. Der pH-Wert beträgt pH 5,0, der Feststoffgehalt 12,0%. Im Anschluß daran wird die Kieselsäuresuspension sprühtrocknet. Zur Neutralisation der freien Schwefelsäure wird das Material hinter dem Sprühtrockner mit Ammoniakgas neutralisiert.

[0032] Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in der Tabelle.

Beispiel 2

[0033] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Abweichend hiervon wird der nach Aufarbeitung in Membranfilterpressen erhaltene Pressenteig unter Scheren und Zusatz von Wasser und geringen Mengen Schwefelsäure verflüssigt. Der pH-Wert beträgt 5,0, der Feststoffgehalt 11,0%. Im Anschluss daran wird die Kieselsäuresuspension sprühtrocknet.

Beispiel 3

[0034] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Abweichend hiervon wird der durch Waschen in der Filterpresse hergestellte Pressenteig nur unter Zusatz von Wasser verflüssigt. Der Feststoffgehalt beträgt 8%.

[0035] Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in der Tabelle.

Beispiel 4

[0036] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Abweichend hiervon wird der, nach Aufarbeitung in Membranfilterpressen erhaltene, Pressenteig mit 18,0% Feststoff zur Weiterverarbeitung im Spin-Flash-Trockner getrocknet (O. T. KRAGH, Keramische Zeitschrift, Bd. 30 Heft 7, S. 369–370, 1978; T. HOEPFFNER, Informations Chemie, Bd. 342, S. 141–145, 1992).

[0037] Die Kenndaten des unvermahlenden Produktes finden sich in der Tabelle.

Beispiel 5

[0038] Die Herstellung der Fällungskieselsäure erfolgt gemäß Beispiel 1. Abweichend hiervon wird die Fällungssuspension nach Beendigung der Fällung nicht angesäuert. Die Suspension wird danach in Membranfilterpressen filtriert und mit stark verdünnter Schwefelsäure von Ph 1,6–1,8 gewaschen. Zur Weiterverarbeitung wird der Filterkuchen mit 18,0% Feststoff im Spin-Flash-Trockner getrocknet. Die durch den Waschvorgang im Feststoff enthaltene freie Schwefelsäure wird durch Ammoniakgas-Zugabe neutralisiert bzw. der pH-Wert im Pulver darüber hinaus noch bis auf 7,7 weiter angehoben.

[0039] Die Kenndaten der unvermahlenden Produkte finden sich in der Tabelle.

Beispiel 6

[0040] Die Herstellung der Fällungskieselsäure und die Aufarbeitung der Suspension einschließlich saurem Waschen erfolgt gemäß Beispiel 4. Zur Weiterverarbeitung wird der Filterkuchen unter Scheren und Zusatz von Wasser verflüssigt. Der pH-Wert beträgt 3,2, der Feststoffgehalt 11%. Zur Neutralisation der freien Schwefelsäure wird das Material hinter dem Sprühtrockner mit Ammoniakgas neutralisiert. 5

[0041] Die Kenndaten des unvernahlenen Produktes finden sich in der Tabelle.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

		Vergleichsbeispiele		Beispiele											
		1	2	1	2	3	4	5				6			
pH-Wert		6,4	6,2	7,6	6,7	6,7	6,4	3,1	4,7	6,3	7,0	7,7	6,3		
DBP-Aufnahme	g/100 g	355	349	389	382	400	387	383	391	398	406	412	387		
Stampfdichte	g/l	180	182	154	154	135	120	119	115	111	108	111	164		
ALPINE SR > 63 µm	%	10	23	15	1,4	1,8	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	18		
BET-Oberfläche	m ² /g	429	515	454	458	485	484	501				476	495		
Suspension	pH	~ 6		~ 3									~ 7		
Washvorgang		normal		normal									sauer		
Suspension des Pressesteigs	pH	5	4,5	5	5	5	entfällt	entfällt	(Teig hat pH ~ 3)					3,2	
Feststoffgehalt	%	11	16	12	11	8	18	18						11	
NH ₃ -Zugabe	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+		
Trockner	SP	SP	SP	SP	SP	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SP		

* SF = Spinflash-Trockner
SP = Sprühtrockner

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	5
BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100g	380 – 420	10
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 – 200	
ALPINE-Siebrückstand > 63 µm (ISO 8130-1)	%	0,1 – 40	15

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	
BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	20
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100g	380 – 420	
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	140 – 200	25
ALPINE-Siebrückstand > 63 µm (ISO 8130-1)	%	10 – 40	

3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	
BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	35
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100 g	380 – 420	
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	140 – 180	40
ALPINE-Siebrückstand > 63 µm (ISO 8130-1)	%	1 – 10	

4. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

pH-Wert (5%ig in Wasser) (ISO 787-9)		3 – 8	45
BET-Oberfläche (DIN 66131)	m ² /g	400 – 600	
DBP-Absorption (DIN 53601, bezogen auf getrocknete Substanz)	g/100g	380 – 420	50
Stampfdichte (ISO 787-11)	g/l	100 – 130	55
ALPINE-Siebrückstand > 63 µm (ISO 8130-1)	%	0,1 – 1	

5. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man unter Rühren und Scheren in eine auf 35–45°C erwärmte Vorlage aus Wasser

- a) innerhalb von mindestens 100 Minuten gleichzeitig Wasser und Schwefelsäure unter Aufrechterhaltung von pH 6–7 gibt, wobei die Zugabe für 60–120 Minuten unterbrochen wird und sich nach beendeter Zugabe eine Feststoffkonzentration von 36–42 g/l einstellt
- b) den Feststoff abfiltriert und den Filterkuchen auswäscht und
- c) den Feststoff einer Kurzzeit-Trocknung unterwirft.

6. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurz-

DE 100 58 616 A 1

zeit-Trocknung in Verfahrensschritt c) durchgeführt wird, indem der Filterkuchen auf einen Feststoffgehalt von weniger als 18 Gew.-% verflüssigt und diese Suspension sprühgetrocknet wird.

7. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kurzzeit-Trocknung in Verfahrensschritt c) durchgeführt wird, indem der Filterkuchen mittels eines Spin-Flash-Trockners getrocknet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Kurzzeit-Trocknung erhaltene Kieselsäure mit Ammoniakgas auf ein pH von 7 bis 8 eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den Filterkuchen mit verdünnter Schwefelsäure auswäscht.

10. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Träger für Futtermittel, Vitamine oder Katalysatoren.

11. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als free-flow oder anticaking-Mittel.

12. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Hilfsmittel zur Überführung von Flüssigkeiten in Pulverform.

13. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Elastomerenmischungen.

14. Verwendung der Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Katalysatorenlägern.